



TITLE:

Rotational Correlation Function of Spherical Rotors and Neutron Scattering

AUTHOR(S):

浜, 重一郎

CITATION:

浜, 重一郎. Rotational Correlation Function of Spherical Rotors and Neutron Scattering. 物性研究 1971, 17(2): C45-C48

ISSUE DATE:

1971-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88366>

RIGHT:

この構造は modes $\frac{1}{2} (x_A - x_{D'} + x_B - x_{C'})$, $\frac{1}{2} (x_{A'} - x_D + x_{B'} - x_C)$ に対して restoring force は

$$3 \left(-8 b_0 - \frac{1}{2} b_2 + 0.055 b_4 \right)$$

であり, 小さい b_0 , b_2 で負になりうる。

$$(IV) (1) \frac{1}{2} (x_A + x_C + x_B + x_D)$$

$$(2) \frac{1}{2} (y_A + y_C - y_B - y_D)$$

$$(3) \frac{1}{2} (x_A + x_C - x_B - x_D)$$

$$(4) \frac{1}{2} (y_A + y_C + y_B + y_D)$$

この構造は mode $\frac{1}{2} (x_A - x_C + x_B - x_D)$ に対して

$$3 \left(-8 b_0 - b_2 - 1.102 b_4 \right)$$

なる restoring force を持ち, $b_0 = b_2 = 0$ のときは負である。

ここで modes は $b_0 = b_2 = 0$ のときの freq. の低いものから書いた。

Rotational Correlation Function of Spherical Rotors and Neutron Scattering

阪大・基 浜 重 一 朗

§ 1. Introduction

最近分子の中性子散乱及び赤外吸収や Raman 散乱に関係して分子の回転相関関数が興味を持たれてきている。St. Pierre と Steele が Liouville 方程式を用いて linear, spherical, symmetric rotors の回転相関関数を求め

ている。しかし古典的な相関関数は detailed balance 条件を満たしてなく、slow neutron scattering のような場合には使えない。このため古典的な相関関数 $f^{cl}(t)$ の時間をずらして $f^{cl}(t+i\beta/2)$ を用いる近似が出されているが、正確なものとの関係が明らかでない。

一方分子の中性子散乱には非常に多くの rotational transitions が関与するので、その取り扱いをめぐって種々な近似が出されている。Sachs-Teller の effective mass 理論を発表させた Krieger-Nelkin 理論が有名であるがその導出が semiclassical で正確なものからどのような近似をして求められるか明らかでない。この報告では spherical rotor の相関関数を量子論的に正確にかつ取り扱い易い形に formulate して、それを用いて、中性子散乱を議論する。

§ 2. Rotational correlation function

自由な spherical rotor の ℓ 次の回転相関関数は回転群の表現マトリックス $\mathcal{D}_{mk}^{(\ell)}(\Omega)$ により

$$f_{\ell}(t) = (2\ell + 1) \langle \mathcal{D}_{mk}^{(\ell)}(\Omega_t) \mathcal{D}_{mk}^{(\ell)}(\Omega_0)^* \rangle \quad (1)$$

で定義される。 Ω_t は時間 t での rotor の Euler 角， $\langle \rangle$ は総計平均である。ここで $h_{\ell}(t)$ を導入し，角運動量の量子数 J を負値をもとるように拡張すると，

$$\begin{aligned} h_{\ell}(t) &= (2\ell + 1) f_{\ell}(t) \\ &= h_{\ell-1}(t) + 2g_{\ell}(t) \end{aligned} \quad (2)$$

$$g_{\ell}(t) = (2Z)^{-1} \sum_{J=-\infty}^{\infty} (2J+1)(2(J+\ell)+1) e^{-i(\epsilon_{J+\ell} - \epsilon_J)t} e^{-\beta\epsilon_J} \quad (3)$$

$$\epsilon_J = B J(J+1) \quad (4)$$

となる。ここで (4) 式より負の J に対しては $\epsilon_{-|J|} = \epsilon_{|J|-1}$ を用いた。 Z は分配関数。 $g_{\ell}(t)$ は Jacobi の theta 関数で

$$g_{\ell}(t) = Z^{-1} e^{\alpha/4} \exp(-i\ell^2 Bt) \left(-2 \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{i\ell}{\pi} \frac{\partial}{\partial z}\right) \theta_2\left(-z \mid \frac{i\alpha}{\pi}\right) \quad (5)$$

$$\alpha = \beta B, \quad z = \ell Bt/\pi$$

と表わされ、その形から周期関数であることが分かる。

$$g_{\ell}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^{n(\ell+1)} \tilde{g}_{\ell}\left(t + \frac{n\pi}{\ell B}\right) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\ell}(t) = & \left(e^{\alpha/4} \pi^{1/2} \alpha^{-3/2} Z^{-1}\right) \{1 - 2\ell^2(t^{*2} + i\sqrt{\alpha} t^*)\} \\ & \times \exp\{-\ell^2(t^{*2} + i\sqrt{\alpha} t^*)\} \end{aligned} \quad (7)$$

$$t^* = (B/\alpha^{1/2}) t$$

(6), (7) 式から分かるように α が比較的大きいところでも \tilde{g}_{ℓ} は g_{ℓ} の良い近似になっている。因に、(7) 式の先頭の () は $\alpha \lesssim 1$ では 1 とみなせる。相関関数は (2) 式より

$$f_{\ell}(t) = (2\ell+1)^{-1} \left[1 + 2 \sum_{\mu=1}^{\ell} g_{\mu}(t)\right] \quad (8)$$

となる。(8) 式で g_{μ} を \tilde{g}_{μ} で置き換えたものを \tilde{f}_{ℓ} とすると、 \tilde{f}_{ℓ} は detailed balance 条件を満たしている。一方 (6) 式より g_{ℓ} の Fourier 変換は \tilde{g}_{ℓ} の Fourier 変換 \tilde{G}_{ℓ} により

$$G_{\ell}(\omega) = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{\omega}{2\ell B} + \frac{\ell+1}{2} - \nu\right) \tilde{G}_{\ell}(\omega) \quad (9)$$

で表わされ、 $\tilde{G}_{\ell}(\omega)$ は spectrum の envelope を与えることが分かる。

§ 3. Neutron scattering by a gas

§ 2 で求めた相関関数を用いて spherical molecule よりなる気体の中性子散乱の微分断面積を計算し、その short limit として Sachs-Teller および Krieger-Nelkin 理論を、long time limit として散乱角に対する quasi-elastic peak の変化を与える式を導いた。またメタン分子の場合について具

体的に計算し, Sachs—Teller, Krieger—Nelkin 及び § 1 で述べた time—displaced classical correlation function を用いた理論と比較し, その良否を議論した。

さいごに, この報告の詳細については表題と同名の論文 (Hama and Nakamura, to be published in Prog. theor. Phys.) を参照下さい。

希ガス固体中のメタンの回転運動

九大・理 西 山 賢 一

昨年 of 研究会では, 希ガス固体中の CH_3D 分子の赤外線吸収スペクトルについて報告した。今回は CH_4 分子の場合を扱う。メタンの赤外活性モードは三重縮退の ν_3 (stretching) モード及び ν_4 (bending) モードであり, これらは回転と強く相互作用する。従ってこの Coriolis coupling の項を定量的に扱うことが不可欠である。

系のハミルトニアンは次のように表わせよう：

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{rot}} + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{cor}}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{B}{\hbar^2} \underline{J}^2 + V, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} (\underline{P}^2 + \omega^2 \underline{Q}^2), \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{\text{cor}} = -\frac{2B}{\hbar^2} \zeta \underline{p} \cdot \underline{J}, \quad (4)$$

ここに B はメタンの回転定数 ($= 7.558\text{K}$), \underline{J} は回転の角運動量, V は Yasuda によって予想されたメタンの感じる結晶場¹⁾, \underline{Q} は基準座標で \underline{P} はそれに